

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 753**

51 Int. Cl.:

B01J 6/00 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

B01J 8/08 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2022** **E 22172144 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024** **EP 4085995**

54 Título: **Control de la atmósfera de un horno para la producción de un material catódico de baterías de iones de litio**

30 Prioridad:

07.05.2021 US 202117314505

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.08.2024

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
1940 Air Products Boulevard
Allentown, PA 18160-5500, US

72 Inventor/es:

CAI, JINGJING;
KUS, PAULINA WERONIKA;
HE, LIANG;
PLICHT, GUIDO y
MILLINGTON, DAVID

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 977 753 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Control de la atmósfera de un horno para la producción de un material catódico de baterías de iones de litio

5 ANTECEDENTES

La creciente demanda de tecnologías para reducir la emisión de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono, ha creado la necesidad de desarrollar medios alternativos de recolección y almacenamiento de energía limpia. Se puede lograr una reducción significativa de las emisiones de dióxido de carbono, por ejemplo, mediante la electrificación de la movilidad.

Las baterías recargables de iones de litio (LIB, por sus siglas en inglés) se han utilizado ampliamente en dispositivos electrónicos de consumo y se están introduciendo rápidamente al mercado de los vehículos eléctricos (EV, por sus siglas en inglés) y a gran escala de almacenamiento de energía estacionario. El estado de la técnica de los sistemas LIB normalmente consta de un ánodo de grafito, un separador, un electrolito acuoso y un cátodo que contiene litio. Los materiales del cátodo determinan la densidad energética y el voltaje de la batería, por lo que se están investigando los materiales del cátodo para mejorar aún más la densidad energética de todo el sistema de baterías.

Los cátodos tradicionales, como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), se han utilizado comercialmente como materiales catódicos para LIB. Entre estas químicas, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ rico en Ni, donde $x \geq 0,5$, o NMC rico en Ni, se ha considerado como un material catódico prometedor, particularmente en el mercado de vehículos eléctricos. El NMC rico en Ni exhibe una alta capacidad de descarga alcanzable (200-220 mAh g⁻¹), lo que representa una mejora adicional en la densidad de energía (~800 Wh kg⁻¹) en comparación con los cátodos tradicionales. Véase, por ejemplo, W. Liu, et al., *Angew. Chem.Int. Ed.* 54 (2015) 4440-4457; A. Manthiram, et al., *Adv. EnergyMater.* 6 (2016); Y.-K. Sun, et al., *Nat. Mater.* 11 (2012) 942-947 and Y.-K. Sun, et al., *Nat.Mater.* 8 (2009) 320-324.

El aumento del contenido de níquel (>0,5 fracción molar) en el material del cátodo impone un requisito para el uso de oxígeno como atmósfera del horno de calcinación para permitir la oxidación completa de metales que forman químicas como el Litio Níquel Manganese Cobalto (NMC) y el Litio Níquel Cobalto Aluminio (NCA), Litio Níquel Manganese Cobalto Aluminio (NMCA), Níquel Cobalto Boro (NCB).

Aunque estos materiales catódicos exhiben densidades de energía muy atractivas, su rendimiento electroquímico es muy sensible al método de síntesis y a las condiciones del tratamiento posterior a la calcinación. Los métodos de síntesis ampliamente utilizados para la preparación de estos materiales catódicos incluyen la preparación de precursores, la mezcla de fuentes de litio y una etapa de calcinación a altas temperaturas que oscilan entre 700 y 1050 grados Celsius. Véase, por ejemplo, M.H. Lee, et al., *Electrochim. Acta* 50 (2004)939-948 and A. van Bommel, et al., *Chem. Mater.* 21 (2009) 1500-1503.

Comprender y controlar la atmósfera del horno rica en oxígeno durante la etapa de calcinación es fundamental para proporcionar materiales catódicos ricos en Ni de alta calidad. Un control cuidadoso de la atmósfera durante el proceso de calcinación puede producir un material de cátodo rico en Ni con un rendimiento y una vida útil mejorados, además de reducir el coste del procedimiento de fabricación del cátodo.

Los sistemas de control de atmósfera existentes para procedimientos de tratamiento térmico en otras industrias se utilizan con atmósferas inertes y algunas atmósferas reactivas, como por ejemplo, argón, nitrógeno, hidrógeno, amoníaco, gas natural o mezclas de los mismos. Estos procedimientos de tratamiento térmico suelen tener como objetivo evitar la oxidación y la descarburación reduciendo el contenido de oxígeno o agua de la atmósfera. Por el contrario, la producción de material catódico rico en Ni de alta calidad requiere la calcinación de los precursores a temperaturas relativamente altas en una atmósfera fuertemente oxidante. JP 2018 193296 A (SUMITOMO) divulga un método de calcinación de un compuesto de níquel para producir un material de cátodo para baterías de litio, la calcinación se produce en un horno con zonas separadas con tasas de alimentación de oxígeno separadas.

Por lo tanto, existe la necesidad de equipos y métodos eficaces, fiables y rentables para la monitorización y control de las atmósferas ricas en oxígeno necesarias en los hornos de calcinación a escala industrial para la producción de material catódico rico en Ni.

60 RESUMEN

En el presente documento se describe un método y un aparato que comprende un sistema de control de la atmósfera. El sistema de control de atmósfera está diseñado para controlar una atmósfera rica en oxígeno en un horno de calcinación para la producción de material catódico rico en Ni de alta calidad para baterías de iones de litio y otras baterías de estado sólido. El método de calcinación se realiza preferentemente en un horno con múltiples zonas de temperatura. Preferentemente hay al menos tres zonas, una zona de

precalentamiento donde el material precursor del cátodo ingresa al horno y se calienta desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de procesamiento deseada. Durante el proceso de precalentamiento, las impurezas (humedad, dióxido de carbono y otras impurezas nocivas) se eliminan en forma gaseosa. Luego, el material pasa de la zona de precalentamiento a la zona caliente del horno. Luego, el material calcinado se traslada de la zona caliente a una zona de enfriamiento antes de salir del horno.

El aparato de control de la atmósfera comprende preferentemente tres componentes principales: (1) una red de sensores instalados en las múltiples zonas de temperatura del horno; (2) un sistema de suministro de oxígeno que comprende controladores de flujo másico que, cuando se conectan a una fuente de oxígeno, pueden proporcionar flujos variables de oxígeno a las múltiples zonas de temperatura; y (3) un sistema de control de procesos capaz de comunicarse con y controlar los sensores y el sistema de suministro de oxígeno. El aparato puede incorporarse al diseño de hornos nuevos o instalarse como adaptación a hornos existentes.

El método comprende usar el aparato de control de atmósfera para monitorear y ajustar la atmósfera de las múltiples zonas de temperatura del horno de modo que la zona más caliente del horno, donde finalmente se forma el material catódico, tenga una atmósfera relativamente limpia y rica en oxígeno con muy bajo nivel de impurezas (humedad, dióxido de carbono y otras impurezas nocivas) en comparación con la zona de precalentamiento. El flujo de gas de proceso rico en oxígeno hacia las distintas zonas se ajusta para crear un movimiento de la atmósfera del horno alejándose de la zona caliente y hacia la entrada y salida del horno. Esto mantiene una atmósfera rica en oxígeno de alta pureza en la zona caliente y minimiza las reacciones secundarias indeseables entre los materiales y las impurezas nocivas (humedad y dióxido de carbono) en la zona caliente.

Este Resumen se proporciona para presentar una selección de conceptos en una forma simplificada que se describen con más detalle a continuación en la Descripción detallada. Este Resumen no pretende identificar características clave o características esenciales del objeto reclamado, ni pretende utilizarse para limitar el alcance del objeto reclamado.

Aspecto 1: Un método de control de la atmósfera de un horno de calcinación para la producción de un material catódico de baterías de iones de litio, comprendiendo el método las etapas de:

- (a) medir una primera concentración de oxígeno, una primera concentración de humedad y una primera concentración de dióxido de carbono de una atmósfera dentro de una primera zona del horno de calcinación;
- (b) medir una segunda concentración de oxígeno, una segunda concentración de humedad y una segunda concentración de dióxido de carbono de una atmósfera dentro de una segunda zona del horno de calcinación, en el que la segunda zona está contigua a la primera zona y una frontera entre la primera y la segunda zona está ubicada donde la temperatura de la atmósfera alcanza una temperatura de inmersión predeterminada;
- (c) suministrar un gas de proceso de oxígeno que comprende al menos 50 por ciento de oxígeno en volumen, independientemente, a la primera y segunda zonas del horno de calcinación;
- (d) controlar un caudal de una primera corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la primera zona en función de al menos una seleccionada del grupo de (i) la primera concentración de oxígeno medida en la etapa (a), (ii) la primera concentración de humedad medida en la etapa (a), y (iii) la primera concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (a);
- (e) controlar un caudal de una segunda corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la segunda zona en función de al menos una seleccionada del grupo de (i) la segunda concentración de oxígeno medida en la etapa (b), (ii) la segunda concentración de humedad medida en la etapa (b), y (iii) la segunda concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (b); y
- (f) mantener el caudal de la primera corriente de gas de proceso de oxígeno igual o por debajo del caudal de la segunda corriente de gas de proceso de oxígeno, para impedir un flujo gaseoso desde la primera zona a la segunda zona.

Aspecto 2: El método del Aspecto 1, en el que la etapa (d) comprende además aumentar el caudal de la primera corriente de gas de proceso de oxígeno si se selecciona al menos uno del grupo de (i) la primera concentración de oxígeno medida en la etapa (a) es menor que un punto de ajuste predeterminado, (ii) la primera concentración de humedad medida en la etapa (a) es mayor que un punto de ajuste predeterminado, y (iii) la primera concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (a) es mayor que un punto de ajuste predeterminado.

Aspecto 3: El método de cualquiera de los Aspectos 1-2, en donde la etapa (e) comprende además aumentar el caudal de la segunda corriente de gas de proceso de oxígeno si al menos uno se selecciona del grupo de (i) la segunda concentración de oxígeno medida en la etapa (b) es menor que un punto de ajuste predeterminado, (ii) la segunda concentración de humedad medida en la etapa (b) es mayor que un punto de ajuste predeterminado, y (iii) la segunda concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (b) es mayor que un punto de ajuste predeterminado.

Aspecto 4: El método de cualquiera de los Aspectos 1-3, que comprende además:

(h) repetir las etapas (a) a (f) mientras se calienta simultáneamente, gradualmente, la primera zona a una primera temperatura y se mantiene la segunda zona a una segunda temperatura, en la que la segunda temperatura es mayor o igual a la primera temperatura.

Aspecto 5: El método de cualquiera de los Aspectos 1-4, que comprende además:

(i) repetir las etapas (a) a (f) mientras se alimenta simultáneamente una cantidad de material precursor de cátodo de baterías de iones de litio en la primera zona durante un periodo de tiempo suficiente para calentar el material hasta una temperatura de material predeterminada, después alimentar el material en la segunda zona.

Aspecto 6: El método de cualquiera de los Aspectos 1-5, que comprende además:

(j) medir una tercera concentración de oxígeno, una tercera concentración de humedad y una tercera concentración de dióxido de carbono de una atmósfera dentro de una tercera zona de temperatura del horno, en donde la tercera zona de temperatura está junto a la segunda zona de temperatura;

(k) controlar un caudal de una tercera corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la tercera zona en función de al menos una seleccionada del grupo de (i) la tercera concentración de oxígeno medida en la etapa (j), (ii) la tercera concentración de humedad medida en la etapa (j), y (iii) la tercera concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (j); y

(l) mantener el caudal de la tercera corriente de gas de proceso de oxígeno igual o por debajo del caudal de la segunda corriente de gas de proceso de oxígeno, para impedir un flujo gaseoso desde la tercera zona a la segunda zona.

Aspecto 7: El método de cualquiera de los Aspectos 1-6, en el que el material precursor del cátodo de iones de litio se selecciona del grupo que consiste en precursores de: Litio Níquel Manganeso Cobalto (NMC); Litio Níquel Cobalto Aluminio (NCA); Litio Níquel Manganeso Cobalto Aluminio (NMCA); Níquel Cobalto Boro (NCB) y combinaciones de los mismos.

Aspecto 8: El método cualquiera de los Aspectos 1-7, en el que el material precursor del cátodo comprende una relación molar de níquel superior a 0,5.

Aspecto 9: El método de cualquiera de los Aspectos 1-8, en el que el gas de proceso de oxígeno comprende una pureza de al menos 90 por ciento en volumen.

Aspecto 10: El método de cualquiera de los Aspectos 1-9, que comprende además:

(m) retirar una muestra de la atmósfera del horno de la primera zona a través de una línea de muestreo; y
(n) entregar la muestra a al menos un analizador externo configurado para medir un parámetro seleccionado del grupo que consiste en: concentración de oxígeno; concentración de dióxido de carbono, punto de rocío, amoníaco, SOx y NOx.

Aspecto 11: Un método de control de la atmósfera de un horno de calcinación para la producción de un material catódico de baterías de iones de litio, comprendiendo el método las etapas de:

(a) medir una primera concentración de oxígeno de una atmósfera dentro de una primera zona del horno de calcinación;

(b) medir una segunda concentración de oxígeno dentro de una segunda zona del horno de calcinación, en donde la segunda zona está contigua a la primera zona y se ubica un límite entre la primera y la segunda zona donde la temperatura de la atmósfera alcanza una temperatura de inmersión predeterminada;

(c) suministrar un gas de proceso de oxígeno que comprende al menos 50 por ciento de oxígeno en volumen, independientemente, a la primera y segunda zonas del horno de calcinación;

(d) controlar un caudal de una primera corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la primera zona en función de la primera concentración de oxígeno medida en la etapa (a);

(e) controlar un caudal de una segunda corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la segunda zona en función de la segunda concentración de oxígeno medida en la etapa (b); y

(f) mantener el caudal de la segunda corriente de gas de proceso de oxígeno igual o por debajo del caudal de la primera corriente de gas de proceso de oxígeno, para impedir un flujo gaseoso desde la segunda zona hacia la primera zona.

Aspecto 12: Un aparato para controlar la atmósfera dentro de un horno de calcinación para la producción de material catódico de baterías de iones de litio o de estado sólido que comprende:

un primer grupo de sensores, instalado en una primera zona de temperatura del horno, comprendiendo el

primer grupo de sensores un primer sensor de oxígeno, un primer sensor de humedad y un primer sensor de dióxido de carbono;
 un segundo grupo de sensores, instalado en una segunda zona de temperatura del horno, comprendiendo el
 segundo grupo de sensores un segundo sensor de oxígeno, un segundo sensor de humedad y un segundo
 5 sensor de dióxido de carbono;
 un sistema de suministro de oxígeno configurado de forma funcional para colocarse en comunicación de flujo
 de fluido con una fuente de oxígeno para suministrar corrientes de oxígeno reguladas independientemente a
 las zonas de temperatura del primer y segundo horno;
 un controlador de proceso configurado de forma funcional para comunicarse con los sensores y el sistema de
 10 suministro de oxígeno para controlar la tasa de suministro de oxígeno a la primera y segunda zonas de
 temperatura en respuesta a señales del primer y segundo grupo de sensores.

Aspecto 13: El aparato del Aspecto 12, que comprende además una primera línea de muestreo de forma
 funcional configurada para retirar una muestra de la atmósfera del interior de la primera zona de temperatura
 15 del horno y entregarla a un primer sensor externo; el primer sensor externo configurado de forma funcional
 para comunicarse con el controlador de proceso.

Aspecto 14: El aparato de cualquiera de los Aspectos 12-13, en el que el primer sensor de oxígeno es un
 sensor *in situ*.

Aspecto 15: El aparato de cualquiera de los Aspectos 12-14, en el que el primer sensor externo es un sensor
 para medir un parámetro seleccionado del grupo que consiste en: oxígeno, presión, punto de rocío, dióxido
 de carbono, amoníaco, SOx, NOx y presión diferencial.

Aspecto 16: El aparato de cualquiera de los Aspectos 12-15, en el que la primera línea de muestreo
 comprende un dispositivo de eliminación de humedad configurado de forma funcional para eliminar la
 humedad de la muestra de la atmósfera del horno.

Aspecto 17: El aparato de cualquiera de los Aspectos 12-16, en el que la primera zona del horno comprende
 30 una región superior y una región inferior; estando colocado el primer sensor de oxígeno en la región superior
 y una entrada configurada para suministrar oxígeno desde el sistema de suministro de oxígeno colocado en
 la región inferior.

Aspecto 18: El aparato de cualquiera de los Aspectos 12-17, en el que la primera línea de muestreo pasa a
 35 través de una pared del horno; comprendiendo la línea de muestreo un tramo interior formado a partir de un
 material cerámico y colocado dentro de la pared del horno, y un tramo exterior formado a partir de acero
 inoxidable y colocado fuera de la pared del horno.

Aspecto 19: El aparato de cualquiera de los Aspectos 12-18 en el que el primer grupo de sensores y el primer
 40 sensor externo están configurados de forma funcional para comunicarse con un primer nodo de sensor; el
 primer nodo sensor configurado de forma funcional para comunicarse con el controlador de proceso.

Aspecto 20: El aparato de cualquiera de los Aspectos 12-19 en el que el primer grupo de sensores
 45 comprende además un primer sensor de velocidad de flujo de gas y el segundo grupo de sensores
 comprende además un segundo sensor de flujo de gas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1 es un esquema de un horno de calcinación a escala industrial equipado con un sistema de control
 50 de atmósfera según una realización de la invención.

FIG. 2 es un diagrama de flujo que muestra la lógica de control para una zona de horno ejemplar en una
 realización de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La siguiente descripción detallada proporciona únicamente realizaciones ejemplares preferentes y no
 pretende limitar el alcance, la aplicabilidad o la configuración de la invención reivindicada. Más bien, la
 siguiente descripción detallada de las realizaciones ejemplares preferentes proporcionará a los expertos en la
 materia una descripción que permita implementar las realizaciones ejemplares preferentes de la invención
 60 reivindicada. Se pueden realizar varios cambios en la función y disposición de los elementos sin apartarse del
 espíritu y alcance de la invención reivindicada.

Los números de referencia que se introducen en la descripción junto con una figura del dibujo pueden
 repetirse en una o más figuras posteriores sin descripción adicional en la descripción para proporcionar
 65 contexto para otras características.

En las reivindicaciones, se utilizan letras para identificar las etapas reivindicadas (por ejemplo, (a), (b) y (c)). Estas letras se utilizan para ayudar a hacer referencia a las etapas del método y no pretenden indicar el orden en el que se realizan las etapas reivindicadas, a menos y sólo en la medida en que dicho orden se mencione específicamente en las reivindicaciones.

Como se usan en el presente documento, los términos "horno" y "horno de calcinación" se refieren a un aparato usado para tratar térmicamente materiales precursores sólidos para formar un material catódico de iones de litio. Las temperaturas de los procesos de tratamiento térmico oscilan preferentemente entre 700 y 1300 grados Celsius.

Tal como se utilizan en el presente documento, los términos "zona de temperatura", "zona de calentamiento" y "zona" se refieren a una región dentro de un horno que está asociada con un perfil de temperatura del horno definido. El material que se está tratando térmicamente se mueve a través de las zonas a medida que se trata. Una zona puede tener una temperatura constante o un gradiente de temperatura. Los límites entre zonas pueden definirse espacialmente o en términos de temperatura. Los límites entre zonas pueden ser nítidos o graduales según el diseño y la aplicación de un horno en particular.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "NMC" se refiere a un material que tiene la fórmula química general $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. El término "NMC rico en Ni" se refiere a un material que tiene la fórmula química general $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ donde el valor de x es mayor que 0,5. El término "NMC 811" se refiere a un material que tiene la fórmula química $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "precursor" se refiere a materias primas, en estado sin reaccionar, utilizadas en la producción de material catódico. Los materiales catódicos preferentes, incluidos, entre otros, NCA y NMC, se producen mediante coprecipitación de materiales precursores de hidróxido de metal de transición, seguida de calcinación (litiación y oxidación) con un compuesto de litio, preferentemente hidróxido de litio. En una realización preferente, el precursor es $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}(1-x-y)(\text{OH})_2$ y el material catódico que produce tras la calcinación es NMC.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "comunicación" se refiere a la capacidad de transmitir y recibir información, datos, señales, controles y comandos a través de cualquier tecnología conocida. Por ejemplo, la comunicación entre los componentes del sistema de control atmosférico divulgado puede realizarse mediante una o más tecnologías que incluyen, entre otras, cableado eléctrico fijo o una red inalámbrica, tal como una Red de Área Local (LAN, por sus siglas en inglés), una Red de Área Local Inalámbrica (WLAN, por sus siglas en inglés), una Red de Área Amplia (WAN, por sus siglas en inglés), una Red de Área Personal (PAN, por sus siglas en inglés), una Red de Área Personal Inalámbrica (WPAN, por sus siglas en inglés), una red de telefonía como una red celular o una red de circuitos conmutados, una intranet, extranet, red peer-to-peer, Red Privada Virtual (VPN, por sus siglas en inglés), Internet u otra red/enlace de comunicaciones.

La producción de material catódico rico en Ni, como el NMC, requiere calcinación en una atmósfera rica en oxígeno (contenido de oxígeno en la atmósfera > 50%). Preferentemente, el contenido de oxígeno de la atmósfera del horno de calcinación es del 70 por ciento (en volumen) o mayor, más preferentemente del 90 por ciento (en volumen) o mayor. Las químicas catódicas anteriores (con níquel con una fracción molar inferior a 0,5) podrían haberse calcinado en aire, que se conoce que contiene un 21 por ciento (en volumen) de oxígeno, o en atmósferas ricas en oxígeno. La invención divulgada funciona para todas las atmósferas mencionadas anteriormente.

Las investigaciones realizadas en mezclas de atmósferas de nitrógeno y oxígeno para la calcinación de NMC que contienen químicas de níquel con una fracción molar superior a 0,5 han demostrado que el bajo contenido de oxígeno en la mezcla de gases da como resultado un rendimiento electroquímico y de ciclo deficiente del material del cátodo resultante. Esta correlación se atribuye al estado de oxidación del níquel en el producto y al tamaño de su radio atómico.

Varios metales, dependiendo de su grupo atómico y del número de capas electrónicas, pueden alcanzar diferentes niveles de oxidación. En el caso del níquel, el catión más estable es el Ni^{2+} , lo que puede ser perjudicial para el rendimiento del material del cátodo. Su impacto negativo proviene de un ser muy cercano en el tamaño de sus radios atómicos al Li^+ , y de su mezcla dentro de la estructura cristalina. Según el principio de Le Chatelier, aumentar la presión parcial de oxígeno en la atmósfera del horno permite que haya más oxígeno disponible para oxidar el níquel a su estado de oxidación superior preferente, Ni^{3+} .

A la luz de estos hallazgos, los procesos de calcinación actuales suministran oxígeno al horno a un caudal fijo, asumiendo que un caudal fijo alto de oxígeno es suficiente para oxidar el material del cátodo. Se presta poca o ninguna atención a este importante aspecto del proceso, lo que hace un uso ineficiente del potencial de la atmósfera protectora y su impacto en el producto final. Además, las impurezas del proceso, incluidos, entre otros, el dióxido de carbono (CO_2) y la humedad (H_2O), pueden tener un efecto inverso en la oxidación

y provocar reacciones secundarias con el litio. Se debe controlar estrictamente el control cuidadoso y la reducción de estas impurezas.

Además de la composición de la atmósfera del horno, la dirección y la velocidad del flujo de gas del horno también son importantes. Preferentemente, el proceso de calcinación se lleva a cabo en un horno continuo donde los crisoles que contienen los precursores se transportan a través de múltiples zonas de temperatura. Las zonas de temperatura y sus límites dependen del diseño del horno y del proceso que se realiza. En general, el horno comprende tres zonas principales: precalentamiento, caliente (remojo) y enfriamiento. La zona de precalentamiento es la sección del horno donde cualquier pieza o material aumenta gradualmente su temperatura desde la temperatura inicial (más comúnmente ambiente) hasta que alcanza la "temperatura de remojo". La zona caliente del horno es la sección donde la temperatura es más estable y debe ser más bien "constante" o mantenerse cerca de la temperatura de remojo deseada (definida específicamente para el tipo de material procesado). La zona de enfriamiento es donde el producto se enfría con las velocidades de enfriamiento deseadas (siempre específicas del material y las propiedades) a lo largo de la zona.

Preferentemente, la profundidad del material precursor dentro del crisol es relativamente pequeña para proporcionar un contacto suficiente entre la atmósfera del horno y el material precursor. El sistema de control de atmósfera inventado optimiza el patrón de flujo de la atmósfera del horno y su composición para asegurar una reacción más efectiva entre el material precursor y la atmósfera rica en oxígeno, en parte, midiendo la dirección del flujo y la velocidad de la atmósfera del horno.

Preferentemente, el gas de proceso se inyecta en el lado de enfriamiento de la zona caliente con el objetivo de forzar la mayor parte del flujo de gas hacia la entrada del horno (en contra de la dirección del movimiento de la correa) y permitir que parte del flujo se distribuya hacia la zona de enfriamiento protegiendo las partes donde puedan verse más afectadas.

En una realización para el proceso de calcinación de NMC, las entradas de gas (ubicadas en el lado inferior del horno) están ubicadas a lo largo de toda la longitud del horno, aunque la distribución del flujo no es uniforme entre esas entradas. La mayor parte del gas se introduce en el extremo de enfriamiento y también se fuerza a salir del horno en la sección de precalentamiento del horno. La mayoría de las reacciones químicas entre el material y la atmósfera tienen lugar en la zona de precalentamiento y parcialmente en la zona caliente. Es importante eliminar las impurezas liberadas del material lo más rápido posible y tener las salidas de gas en la sección más "sucia" del horno ayuda a evitar que esas impurezas entren en la sección caliente y reviertan las reacciones químicas.

Sin embargo, es importante no sólo eliminar las impurezas del horno lo más rápido posible, sino también permitir una presión parcial suficiente del gas de proceso de oxígeno en el horno para que el material se oxide y se distribuya en el horno de manera que el material tenga una exposición más uniforme a la atmósfera oxidante.

En realizaciones, la dirección del flujo de la atmósfera en el horno se determina midiendo presiones diferenciales entre diferentes secciones del horno y entre el horno y la atmósfera exterior. En un funcionamiento normal, la presión en el horno es preferentemente ligeramente positiva frente a la presión atmosférica y uniforme en todo el horno (diferencial bajo). Esto está directamente relacionado con el flujo de gas hacia el horno. Los aumentos en la presión diferencial entre secciones específicas del horno muestran que el flujo no se distribuye uniformemente o que ha habido una entrada de aire desde un extremo del horno dependiendo de la dirección del cambio en las presiones.

En una realización, el sistema de control de atmósfera inventado mide y analiza continuamente oxígeno, CO₂, H₂O, presión del horno, dirección del flujo de la atmósfera del horno y velocidad del flujo en cada zona dentro del horno de calcinación. También se pueden medir otros parámetros según sea necesario según el tipo de material que se esté procesando. Los otros parámetros pueden incluir, entre otros, impurezas tales como óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x).

Un controlador de proceso en comunicación con los sensores (directamente con cada sensor o con grupos de sensores a través de un nodo) también está en comunicación con un sistema de suministro de oxígeno. El sistema de suministro de oxígeno comprende controladores de flujo másico en las entradas a cada zona del horno. El sistema de suministro de oxígeno está en comunicación de flujo de fluido con una fuente de oxígeno y está configurado para optimizar el flujo de oxígeno en cada zona del horno con el fin de mantener una alta concentración de oxígeno, desplazar CO₂, H₂O y otras impurezas, y mantener una dirección de flujo atmosférico deseada. Preferentemente, el horno tendrá al menos tres zonas, una zona de precalentamiento, una zona caliente y una zona de enfriamiento.

Los sensores de presión del horno y velocidad del gas se instalan en posiciones seleccionadas para monitorear el patrón de flujo atmosférico del horno, lo que ayuda a mantener un alto nivel de oxígeno dentro del horno al desplazar efectivamente la humedad, el dióxido de carbono y las impurezas a través de

respiraderos en las paredes del horno. Preferentemente se usan parámetros que incluyen, entre otros, temperatura, concentración de oxígeno, humedad (medida como punto de rocío) y concentración de CO₂ para verificar que la atmósfera del horno de calcinación esté funcionando en condiciones óptimas y para determinar el funcionamiento óptimo del sistema de control de la atmósfera del horno de calcinación correlacionando las condiciones atmosféricas con la calidad del material del cátodo terminado.

La Figura 1 muestra una realización de un sistema de control de atmósfera de horno 100 para un horno de calcinación 101 usado en la producción de material de cátodo de baterías de iones de litio rico en Ni. Para mayor claridad no se muestran todas las configuraciones o ubicaciones de medición posible, pero a la vista de las opciones mostradas se pueden formar diferentes configuraciones que forman parte de la invención. El horno comprende una pluralidad de zonas de calentamiento y enfriamiento consecutivas que se mantienen a diferentes temperaturas, estando equipada cada zona con una serie de sensores. En la realización de la Figura 1, el horno comprende al menos una de cada una de una zona de precalentamiento 105, una zona caliente 107 y una zona de enfriamiento 111.

El material precursor del cátodo 115 entra al horno en la zona de precalentamiento 105 y posteriormente se transporta a través de la zona caliente 107, y luego la zona de enfriamiento 111, para emerger como producto terminado de material del cátodo 117. La etapa de precalentamiento, además de elevar la temperatura de las materias primas, elimina la humedad, el dióxido de carbono y otras impurezas que se producen principalmente a partir de la descomposición de los precursores. Es preferible eliminar la humedad, el CO₂ y las impurezas de los materiales antes de que entren en la zona caliente, donde pueden provocar reacciones inversas indeseables.

Una fuente de oxígeno está conectada al sistema de suministro de oxígeno 119. La fuente es preferentemente una mezcla de gases rica en oxígeno. Las mezclas de gases preferentes incluyen, entre otras, una mezcla de O₂ y N₂, aire purificado o combinaciones de los mismos. En una realización, la mezcla de gases contiene al menos 50 por ciento en volumen de O₂, preferentemente al menos 70 por ciento en volumen de O₂, más preferentemente al menos 90 por ciento en volumen de O₂. Preferentemente, la mezcla de gases rica en oxígeno tiene una concentración de CO₂ inferior a 1 ppm, una concentración de CO inferior a 1 ppm, una concentración de H₂O inferior a 5 ppm, una concentración total de hidrocarburos inferior a 1 ppm y está sustancialmente libre de partículas metálicas, aceite o grasa. Preferentemente, el resto de impurezas en la mezcla de gases rica en oxígeno son argón y nitrógeno, que son inertes a la temperatura del proceso y no deberían tener un impacto negativo en los materiales procesados.

Como se muestra en la FIG. 1, el sistema de suministro de oxígeno 119 está en comunicación de flujo de fluido con los controladores de flujo másico, 121, 123, 125 que alimentan una mezcla de gases rica en oxígeno al horno a través de las entradas 127. Los controladores de flujo másico están en comunicación eléctrica con la lógica del software 131 del controlador de flujo principal. Los controladores de flujo másico se ajustan basándose en la señal del controlador de flujo principal para permitir un flujo más o menos restringido mediante el control proporcional del flujo del gas que fluye a través de los controladores de flujo másico. Preferentemente, las entradas están situadas en el fondo del horno o en las paredes laterales del horno, o en ambas. Los gases, incluyendo vapor de agua, CO₂ y otras impurezas expulsadas de los materiales precursores, salen del horno a través de salidas 129 en la parte superior del horno. Las fuentes preferentes de oxígeno incluyen, entre otras, un tanque de almacenamiento de oxígeno líquido y/o un generador de oxígeno de adsorción por oscilación al vacío (VSA, por sus siglas en inglés). En realizaciones, el oxígeno del tanque de almacenamiento de oxígeno líquido o del generador de oxígeno VSA se mezcla con aire purificado o nitrógeno puro. Cuando se mezcla oxígeno con nitrógeno puro, el nitrógeno puede provenir de un tanque de nitrógeno líquido o de un generador de nitrógeno PSA.

Los controladores de flujo másico 121, 123, 125 en las entradas de gas están en comunicación con el controlador de proceso central 131. Como se muestra en la realización mostrada en la FIG. 1, la zona caliente 107 tiene menos salidas de gas 129 que la zona de precalentamiento 105 y la zona de enfriamiento 111 para promover el flujo de la atmósfera del horno desde la zona caliente a las zonas adyacentes. Preferentemente, la mayor parte del oxígeno fluye hacia el extremo frontal del horno, en contra de la dirección en la que se desplaza el material del cátodo. Este diseño facilita la consecución de la atmósfera más rica en oxígeno y la menor cantidad de impurezas en la zona caliente del horno, donde estos parámetros son los más críticos.

Los sensores de oxígeno 133, 135, 137 están ubicados en puntos de medición en el horno. Los sensores de oxígeno preferentes son sondas de circonio, sondas paramagnéticas, analizadores electroquímicos o cualquier otro sensor de oxígeno adecuado para medir oxígeno en una atmósfera altamente oxidante. Preferentemente, los sensores de oxígeno están colocados para medir la concentración de oxígeno en la atmósfera de cada zona del horno. Los sensores de oxígeno se colocan preferentemente muy cerca del material sólido que se está tratando térmicamente para proporcionar una medición de la atmósfera que está expuesta al material. En realizaciones, cada zona tendrá más de un sensor de oxígeno y más de un conjunto de otros sensores, instalados en diferentes ubicaciones dentro de la zona. La realización que se muestra en

la figura 1 se proporciona como un ejemplo en el que cada zona tiene un conjunto de sensores, para simplificar la figura. Esto también se aplica a otros tipos de sensores. En una realización, se pueden agregar y colocar sensores de oxígeno adicionales (no mostrados) en la línea principal de suministro de gas rico en oxígeno y en la línea principal de salida (ventilación) del horno. El objetivo es medir la concentración de oxígeno en la línea de suministro y en la línea de salida principal (después del proceso de calcinación). Los sensores de oxígeno adicionales también se comunican con el controlador de proceso a través de nodos inalámbricos o conexión eléctrica directa al controlador de proceso. El objetivo de instalar estos sensores es medir la concentración de oxígeno antes y después del proceso de calcinación. Estas mediciones permitirán realizar cálculos para determinar cuánto oxígeno se utilizó en el proceso y utilizar estos datos para el análisis termodinámico del proceso y un control mejorado del proceso.

Como se muestra en la realización de la FIG. 1, un primer sensor de oxígeno 133 está colocado en una zona de precalentamiento 105 del horno, un segundo sensor de oxígeno 135 está colocado en una zona caliente 107 del horno y un tercer sensor de oxígeno 137 está ubicado en una zona de enfriamiento 111. Los nodos de sensores 139, 141, 143 reciben las señales de los sensores de oxígeno 133, 135, 137 para cada zona y, a su vez, se comunican con un controlador de proceso central 131. El controlador de proceso principal puede estar equipado con un sistema de registro de datos 132 basado en la nube. En una realización (no mostrada), los sensores de oxígeno están ubicados fuera del horno en la línea de muestreo, que se analiza a continuación.

Se pueden agregar más sensores de oxígeno al sistema para medir la concentración de oxígeno en otras ubicaciones del horno, es decir, la línea de suministro de gas y la línea de ventilación del horno. Se comunican con el controlador de procesos a través de nodos inalámbricos o conexión eléctrica directa al controlador de procesos.

Sensores para medir la dirección y velocidad del flujo 145, 147, 149 están colocados en cada una de las zonas de precalentamiento 105, caliente 107 y enfriamiento 111. Los sensores de velocidad y dirección del flujo 145, 147, 149 están conectados eléctricamente a los nodos 139, 141, 143 para sus respectivas zonas, y los nodos están en comunicación con el controlador de proceso central.

Las líneas de muestreo 151, 153, 155 están ubicadas en cada una de las zonas de precalentamiento 105, caliente 107 y enfriamiento 111. Las líneas de muestreo permiten extraer del horno una muestra de la atmósfera en cada zona para su análisis mediante sensores externos para medir el punto de rocío y las impurezas. Una sección de cada línea de muestreo 151, 153, 155 se extiende a través de la pared superior del horno y tiene una abertura expuesta al interior del horno. La sección interna está construida preferentemente de material cerámico. Otra sección de la línea de muestreo se extiende desde la primera sección hasta una serie de dispositivos de monitoreo. Esta sección externa de la línea de muestreo 157, 159, 161 está construida preferentemente con un material térmicamente conductor, que incluye, entre otros, acero inoxidable, de modo que pueda calentarse para evitar la condensación en la línea de muestreo. Preferentemente, todos los materiales utilizados en la línea de muestreo son compatibles para su uso con oxígeno y se limpian en condiciones apropiadas.

Se utiliza una bomba 175, 177, 179 para extraer una muestra de la atmósfera a través de la línea de muestreo 157, 159, 161 y hacia un tren de sensores. Un filtro 163, 165, 167 está ubicado en cada línea de muestreo para eliminar cualquier partícula en la muestra.

Un sensor de punto de rocío 169, 171, 173 mide el punto de rocío de la muestra de atmósfera. Después del analizador de punto de rocío, una copa de condensación 181, 183, 185 elimina la humedad de la muestra antes de un analizador de CO₂ 187, 189, 191 y una matriz de sensores 193, 195, 197. El conjunto de sensores incluye preferentemente sensores para medir la presión y las impurezas que incluyen, entre otros, amoníaco, SO_x y NO_x. Después de pasar a través del conjunto de sensores 193, 195, 197, la muestra se ventila 194, 196, 198 a un lugar seguro.

Un nodo 139, 141, 143 para cada zona del horno recibe las señales del conjunto de sensores 193, 195, 197, el analizador de CO₂ 187, 189, 191, el sensor de punto de rocío 169, 171, 173, el sensor de oxígeno 133, 135, 137 y el sensor de flujo 145, 147, 149 para esa zona del horno. Cada nodo se comunica con el controlador de proceso central. El controlador de proceso central recibe y procesa las señales de todos los sensores y ajusta el flujo de oxígeno en cada zona comunicándose con y controlando los controladores de flujo másico 121, 123, 125.

FIG. 2 proporciona una realización ejemplar de la lógica de control de proceso 200 para una zona de horno individual. Las etapas de control se pueden realizar como una secuencia discreta o como un bucle continuo. Cabe señalar que la lógica de control 200 es puramente ejemplar. Existen muchas otras lógicas de control posibles que podrían mejorar el rendimiento de los hornos de calcinación para la producción de material catódico rico en Ni.

Al comienzo de una secuencia 202, se toman medidas del sensor de oxígeno 204, el sensor de CO₂ 206 y el sensor de punto de rocío 208. Luego, las mediciones se comparan con los valores preestablecidos. Los valores preestablecidos pueden ser seleccionados por el operador o pueden ser elegidos y variados por el controlador de proceso principal en respuesta a lecturas de otras zonas para optimizar las condiciones atmosféricas dentro del horno.

La Figura 2 proporciona un ejemplo de los puntos de ajuste de una realización para ilustrar la invención. En la práctica de la invención, estos puntos de ajuste variarán y son seleccionados por un ingeniero de procesos. Los puntos de ajuste se adaptan a un diseño de horno específico y a una aplicación de procesamiento específica. Los puntos de ajuste también variarán entre las zonas del horno.

En la realización que se muestra en la FIG. 2, la medición de oxígeno se toma como presión parcial de oxígeno (pO₂) y se compara con un punto de ajuste de 0,9 bar 210. Cuando la pO₂ es igual o inferior a 0,9 bar, el controlador de proceso indicará al controlador de flujo másico de oxígeno para esa zona que aumente el flujo de oxígeno hacia la zona 214. El sistema continuará leyendo la medición de oxígeno del sensor de oxígeno 204 hasta que la lectura sea mayor que 0,9 bar 210. Como se usa en el presente documento, 0,9 bar equivale a una concentración de oxígeno del 90% en volumen de oxígeno, suponiendo que la presión total del horno sea de aproximadamente 1 bar por simplicidad. Los controladores de flujo preferentemente son capaces de realizar un control proporcional para permitir ajustes de flujo más precisos proporcionales a la desviación de un punto de ajuste.

Cuando la lectura de oxígeno 210 es mayor que el punto de ajuste, en este caso, 0,9 bar, el controlador comparará entonces la medición del sensor de CO₂ con un valor preestablecido, en este caso 50 ppm 212. Si la concentración de CO₂ es igual o superior a 50 ppm, el controlador de proceso indicará al controlador de flujo másico de oxígeno para esa zona que aumente el flujo de oxígeno hacia la zona 218. El sistema continuará leyendo la medición de dióxido de carbono del sensor 206 hasta que el aumento del flujo de oxígeno haya desplazado suficiente CO₂ para llevar la lectura por debajo de 50 ppm 212.

Cuando el pO₂ está por encima del punto de ajuste y la lectura de CO₂ está por debajo del punto de ajuste, en este caso, 50 ppm, el controlador comparará la medición del sensor de punto de rocío con un punto de ajuste, en este caso 0 grados Celsius 216. Cuando el punto de rocío es igual o mayor que 0 grados Celsius, el controlador de proceso indicará al controlador de flujo másico de oxígeno para la zona que aumente el flujo de oxígeno hacia la zona 222. El sistema continuará leyendo la medición del punto de rocío del sensor 220 hasta que el aumento del flujo de oxígeno haya desplazado suficiente humedad para llevar la lectura por debajo de 0 grados Celsius.

Cuando la pO₂ está por encima del punto de ajuste y las mediciones de CO₂ y punto de rocío están por debajo del punto de ajuste, el controlador mantendrá el flujo de oxígeno hacia la zona. Se utiliza una lógica de control de circuito cerrado análoga con el conjunto de sensores de presión y otras impurezas. El controlador de proceso principal está configurado con software para monitorear simultáneamente las lecturas de todos los sensores en cada zona y manipular los controladores de flujo másico para optimizar la atmósfera dentro del horno.

Los puntos de ajuste para los parámetros en cada zona pueden ser diferentes y pueden ser ajustados dinámicamente por el controlador de proceso principal en respuesta a las mediciones del sensor.

Se pueden realizar mediciones de presión diferencial y/o temperatura en varios puntos. Estas mediciones en un flujo de ventilación pueden indicar tanto la dirección como el caudal. Tales mediciones entre el horno y el flujo de ventilación, o entre dos ubicaciones del horno, pueden indicar de manera similar la dirección y/o el caudal del flujo.

EJEMPLOS

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) se realizó en el precursor NMC 811 mezclado con dos fuentes de litio, hidróxido de litio (LiOH) y carbonato de litio (Li₂CO₃), que se utilizan para la preparación del material catódico. Esta prueba se realizó para entender el comportamiento de estas sustancias químicas bajo oxígeno (reacciones de oxidación) y temperatura para entender mejor la descomposición del material al perfilar la temperatura.

Ejemplo 1 - precursor de NMC 811 y LiOH.

Se colocaron una cantidad de 18,8070 mg de precursor de NMC811 y una mezcla de LiOH (relación molar 1:1) en el instrumento TGA (TGA Q500, TA Instrument, New Castle, Delaware). La temperatura aumentó de 50 grados Celsius a 900 grados Celsius en una atmósfera compuesta por un 98 por ciento en volumen de oxígeno y un 2 por ciento en volumen de nitrógeno. El flujo de gas de proceso (suministro de oxígeno) se ajustó a 50 ml/min. La temperatura se mantuvo durante 30 minutos a 50 grados Celsius, seguido de una rampa de calentamiento de 3 grados Celsius por minuto hasta 900 grados Celsius. Luego el material se

mantuvo a 900 grados Celsius durante 20 minutos. Luego se enfrió el material a temperatura ambiente. La reacción en el horno utilizando LiOH como fuente de Li es $4\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O} + 4\text{LiOH} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Los resultados del Ejemplo 1 se resumen en la Tabla 1.

5 TABLA 1 - Resultados del análisis TGA del precursor de NMC 811 y LiOH

Núm.	Rango de Temperatura (°C)	Cantidad de pérdida de peso (p%)	Componentes gaseosos atribuidos a la pérdida de peso
1	167 a 267	10,40	H ₂ O
2	267 a 459	4,65	H ₂ O
3	459 a 728	1,38	H ₂ O
4	728 a 900	0	N/D

Los resultados de la Tabla 1 muestran que la eliminación de agua del material precursor se produjo en etapas a temperaturas más bajas, antes de que el material alcanzara la temperatura máxima de proceso de 900 grados Celsius.

10 Ejemplo 2 - precursor de NMC 811 y Li₂CO₃

Se colocaron una cantidad de 33,9230 mg de precursor de NMC811 y una mezcla de Li₂CO₃ (relación molar 2:1) en el equipo TGA (igual que arriba). Primero se mantuvo el material a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego se aumentó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 950 grados Celsius a una velocidad de 3 grados Celsius por minuto. Durante todo el proceso, el material estuvo bajo una atmósfera de 98 por ciento en volumen de oxígeno y 2 por ciento en volumen de nitrógeno, a un caudal de gas de 50 ml/min. La reacción en el horno utilizando Li₂CO₃ como fuente de Li: $2\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O} + 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2 + 2\text{CO}_2$. Los resultados del Ejemplo 1 se resumen en la Tabla 2.

20 TABLA -2 - Resultados del análisis TGA del precursor NMC 811 y Li₂CO₃

Núm.	Rango de Temperatura (°C)	Cantidad de pérdida de peso (p%)	Componentes gaseosos atribuidos a la pérdida de peso
1	167 a 267	7,18	H ₂ O
2	267 a 459	6,10	H ₂ O, CO ₂
3	459 a 812	9,47	H ₂ O, CO ₂
4	812 a 950	0	N/D

Los resultados de la Tabla 2 muestran que la eliminación de agua del material precursor se produjo en etapas a temperaturas más bajas, antes de que el material alcanzara la temperatura máxima del proceso de 950 grados Celsius.

Se ha divulgado una invención en términos de realizaciones preferentes y realizaciones alternativas de la misma. Por supuesto, los expertos en la materia pueden contemplar diversos cambios, modificaciones y alteraciones de las enseñanzas de la presente invención sin apartarse del espíritu y alcance previstos de la misma. Se pretende que la presente invención sólo esté limitada por los términos de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método de control de la atmósfera de un horno de calcinación para la producción de un material catódico de baterías de iones de litio, comprendiendo el método las etapas de:

- (a) medir una primera concentración de oxígeno, una primera concentración de humedad y una primera concentración de dióxido de carbono de una atmósfera dentro de una primera zona del horno de calcinación;
 - (b) medir una segunda concentración de oxígeno, una segunda concentración de humedad y una segunda concentración de dióxido de carbono de una atmósfera dentro de una segunda zona del horno de calcinación, en la que la segunda zona está contigua a la primera zona y una frontera entre la primera y la segunda zona está ubicada donde la temperatura de la atmósfera alcanza una temperatura de inmersión predeterminada;
 - (c) suministrar un gas de proceso de oxígeno que comprende al menos 50 por ciento de oxígeno en volumen, independientemente, a la primera y segunda zona del horno de calcinación;
 - (d) controlar un caudal de una primera corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la primera zona en función de al menos una seleccionada del grupo de (i) la primera concentración de oxígeno medida en la etapa (a), (ii) la primera concentración de humedad medida en la etapa (a), y (iii) la primera concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (a);
 - (e) controlar un caudal de una segunda corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la segunda zona en función de al menos una seleccionada del grupo de (i) la segunda concentración de oxígeno medida en la etapa (b), (ii) la segunda concentración de humedad medida en la etapa (b), y (iii) la segunda concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (b); y
 - (f) mantener el caudal de la primera corriente de gas de proceso de oxígeno igual o por debajo del caudal de la segunda corriente de gas de proceso de oxígeno, para impedir un flujo gaseoso desde la primera zona a la segunda zona.
- en el que la etapa (d) además comprende aumentar el caudal de la primera corriente de gas de proceso de oxígeno si al menos una seleccionada del grupo de (i) la primera concentración de oxígeno medida en la etapa (a) es menor que un punto de ajuste predeterminado, (ii) la primera concentración de humedad medida en la etapa (a) es mayor que un punto de ajuste predeterminado, y (iii) la primera concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (a) es mayor que un punto de ajuste predeterminado; y en el que, preferentemente, el método además comprende
- (h) repetir las etapas (a) a (f) mientras se calienta simultáneamente, de forma gradual, la primera zona a una primera temperatura y manteniendo la segunda zona a una segunda temperatura, en la que la segunda temperatura es mayor o igual que la primera temperatura.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el método además comprende

- (i) repetir las etapas (a) a (f) alimentando simultáneamente una cantidad de material precursor de cátodos de baterías de iones de litio en la primera zona durante un período de tiempo suficiente para calentar el material a una temperatura predeterminada y, a continuación, alimentar el material en la segunda zona.

3. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa (e) además comprende aumentar el caudal de la segunda corriente de gas de proceso de oxígeno si al menos una seleccionada del grupo de (i) la segunda concentración de oxígeno medida en la etapa (b) es menor que un punto de ajuste predeterminado, (ii) la segunda concentración de humedad medida en la etapa (b) es mayor que un punto de ajuste predeterminado, y (iii) la segunda concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (b) es mayor que un punto de ajuste predeterminado.

4. Método según la reivindicación 1, que además comprende:

- (j) medir una tercera concentración de oxígeno, una tercera concentración de humedad y una tercera concentración de dióxido de carbono de una atmósfera dentro de una tercera zona de temperatura del horno, en donde la tercera zona de temperatura está junto a la segunda zona de temperatura;
- (k) controlar un caudal de una tercera corriente de gas de proceso de oxígeno hacia la tercera zona en función de al menos una seleccionada del grupo de (i) la tercera concentración de oxígeno medida en la etapa (j), (ii) la tercera concentración de humedad medida en la etapa (j), y (iii) la tercera concentración de dióxido de carbono medida en la etapa (j); y
- (l) mantener el caudal de la tercera corriente de gas de proceso de oxígeno igual o por debajo del caudal de la segunda corriente de gas de proceso de oxígeno, para impedir un flujo gaseoso desde la tercera zona a la segunda zona.

5. Método según la reivindicación 2, en el que el material precursor del cátodo de iones de litio se selecciona del grupo que consiste en precursores de: Litio Níquel Manganeso Cobalto (NMC); Litio Níquel Cobalto Aluminio (NCA); Litio Níquel Manganeso Cobalto Aluminio (NMCA); Níquel Cobalto Boro (NCB) y combinaciones de los mismos y en el que, preferentemente, el material precursor del cátodo comprende una relación molar de níquel superior a 0,5.

6. Método según la reivindicación 1, en el que el gas de proceso de oxígeno comprende una pureza de al menos 90 por ciento en volumen.

5 7. Método según la reivindicación 1, que además comprende:

- (m) retirar una muestra de la atmósfera del horno de la primera zona a través de una línea de muestreo; y
- (n) entregar la muestra a al menos un analizador externo configurado para medir un parámetro seleccionado del grupo que consiste en: concentración de oxígeno; concentración de dióxido de carbono,

10 punto de rocío, amoníaco, SOx y NOx.

8. Horno de calcinación equipado con el aparato para controlar la atmósfera dentro de un horno de calcinación para la producción de material catódico de baterías de iones de litio o de estado sólido que comprende:

15 un primer grupo de sensores, instalado en una primera zona de temperatura del horno, comprendiendo el primer grupo de sensores un primer sensor de oxígeno, un primer sensor de humedad y un primer sensor de dióxido de carbono;

20 un segundo grupo de sensores, instalado en una segunda zona de temperatura del horno, comprendiendo el segundo grupo de sensores un segundo sensor de oxígeno, un segundo sensor de humedad y un segundo sensor de dióxido de carbono;

un sistema de suministro de oxígeno configurado de forma funcional para colocarse en comunicación de flujo de fluido con una fuente de oxígeno para suministrar corrientes de oxígeno reguladas independientemente a las zonas de temperatura del primer y segundo horno;

25 un controlador de proceso configurado de forma funcional para comunicarse con los sensores y el sistema de suministro de oxígeno para controlar la tasa de suministro de oxígeno a la primera y segunda zona de temperatura en respuesta a señales del primer y segundo grupo de sensores.

9. Horno de calcinación equipado con el aparato según la reivindicación 8, que además comprende una primera línea de muestreo de forma funcional configurada para retirar una muestra de la atmósfera del interior de la primera zona de temperatura del horno y entregarla a un primer sensor externo; el primer sensor externo configurado de forma funcional para comunicarse con el controlador de proceso.

10. Horno de calcinación equipado con el aparato según la reivindicación 8, en el que el primer sensor de oxígeno es un sensor *in situ* y/o en el que el primer sensor externo es un sensor para medir un parámetro seleccionado del grupo que consiste en: oxígeno, presión, punto de rocío, dióxido de carbono, amoníaco, SOx, NOx y presión diferencial.

11. Horno de calcinación equipado con el aparato según la reivindicación 9, en el que la primera línea de muestreo comprende un dispositivo de eliminación de humedad configurado de forma funcional para eliminar la humedad de la muestra de la atmósfera del horno.

12. Horno de calcinación equipado con el aparato según la reivindicación 8, en el que la primera zona del horno comprende una región superior y una región inferior; estando colocado el primer sensor de oxígeno en la región superior y una entrada configurada para suministrar oxígeno desde el sistema de suministro de oxígeno colocado en la región inferior.

13. Horno de calcinación equipado con el aparato según la reivindicación 9, en el que la primera línea de muestreo pasa a través de una pared de horno; comprendiendo la línea de muestreo un tramo interior formado a partir de un material cerámico y colocado dentro de la pared del horno, y un tramo exterior formado a partir de acero inoxidable y colocado fuera de la pared del horno.

14. Horno de calcinación equipado con el aparato según la reivindicación 10, en el que el primer grupo de sensores y el primer sensor externo están configurados de forma funcional para comunicarse con un primer nodo de sensor; el primer nodo de sensor configurado de forma funcional para comunicarse con el controlador de proceso.

15. Horno de calcinación equipado con el aparato según la reivindicación 8, en el que el primer grupo de sensores comprende además un primer sensor de velocidad de flujo de gas y el segundo grupo de sensores comprende además un segundo sensor de flujo de gas.

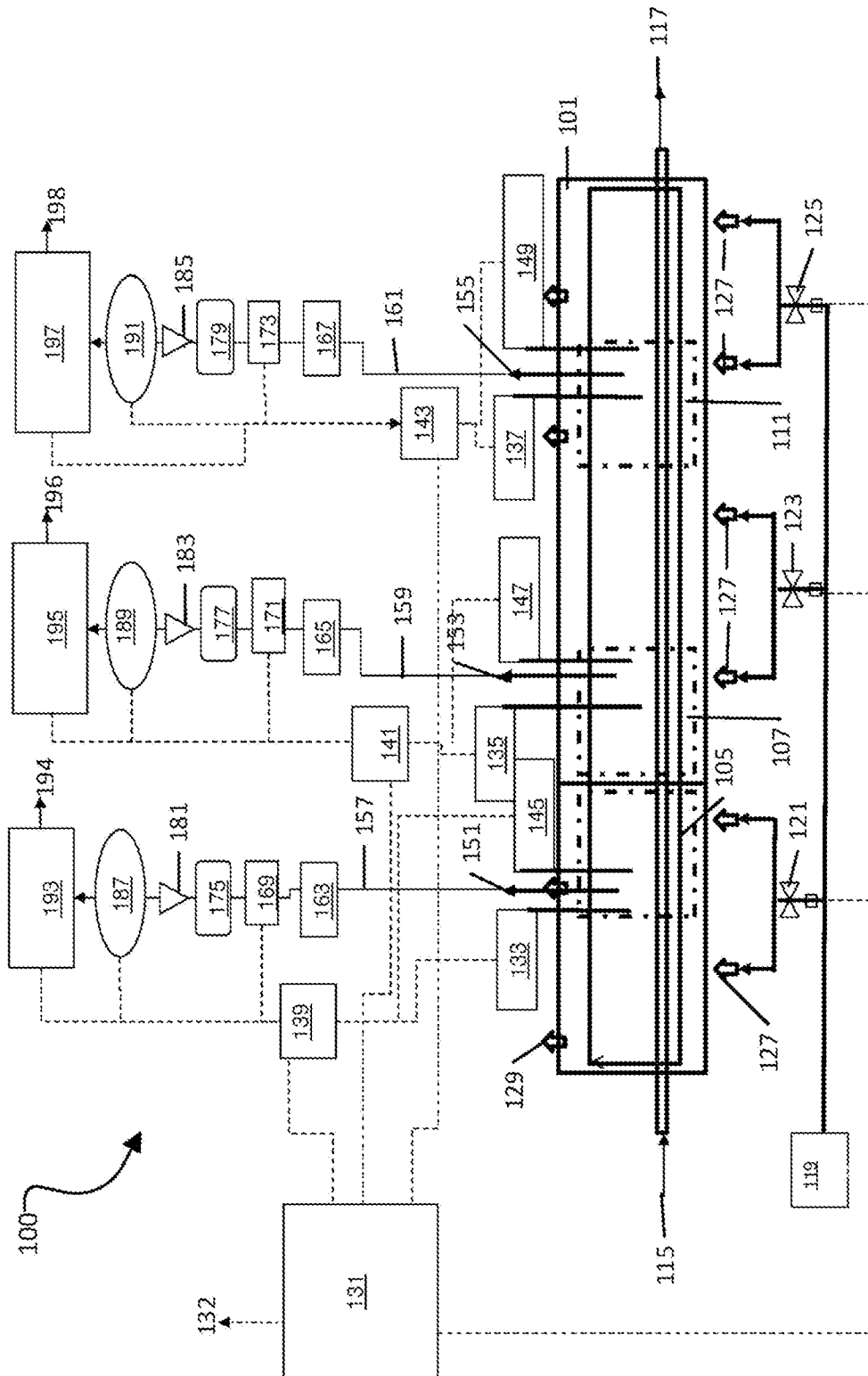


FIG. 1

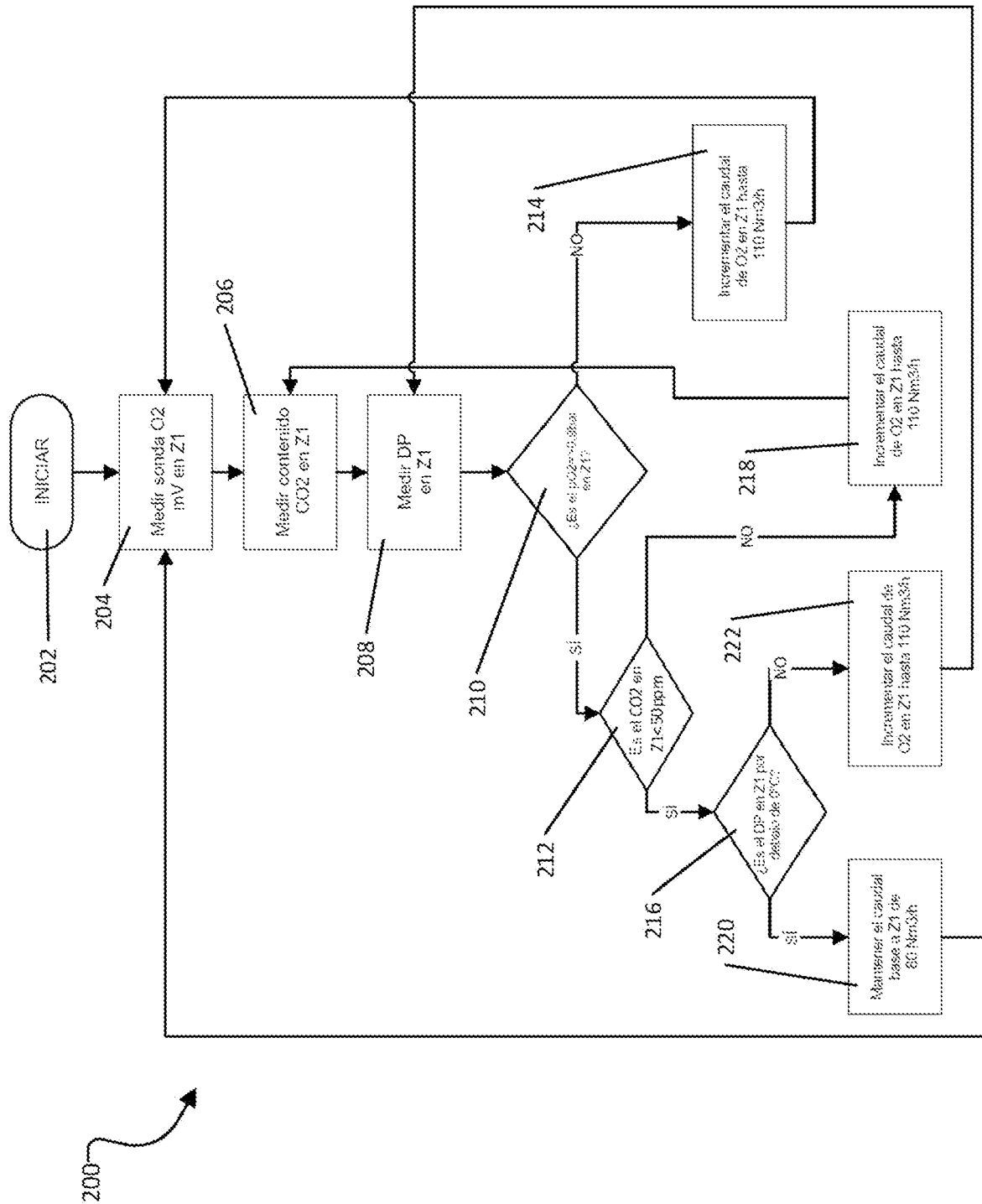


FIG. 2

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 2018193296 A

Literatura no patente citada en la descripción

- | | |
|--|---|
| • W. LIU et al. <i>Angew. Chem.Int. Ed.</i> , 2015, vol. 54, 4440-4457 | • Y.-K. SUN et al. <i>Nat.Mater.</i> , 2009, vol. 8, 320-324 |
| • A. MANTHIRAM et al. <i>Adv. EnergyMater.</i> , 2016, vol. 6 | • M.H. LEE et al. <i>Electrochim. Acta</i> , 2004, vol. 50, 939-948 |
| • Y.-K. SUN et al. <i>Nat. Mater.</i> , 2012, vol. 11, 942-947 | • A. VAN BOMMEL et al. <i>Chem. Mater.</i> , 2009, vol. 21, 1500-1503 |